

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平11-510204

(43)公表日 平成11年(1999)9月7日

(51)Int.Cl.⁶
C 11 D 3/386
7/42

識別記号

F I
C 11 D 3/386
7/42

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁)

(21)出願番号 特願平9-507667
(86) (22)出願日 平成8年(1996)7月22日
(85)翻訳文提出日 平成10年(1998)1月27日
(86)国際出願番号 PCT/US96/12052
(87)国際公開番号 WO97/05227
(87)国際公開日 平成9年(1997)2月13日
(31)優先権主張番号 08/508, 124
(32)優先日 1995年7月27日
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 08/660, 530
(32)優先日 1996年6月7日
(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 ユニリーバー・ナームローゼ・ベンノート
シャープ
オランダ国、エヌ・エル-3013・アー・エ
ル・ロツテルダム、ヴェーナ・455
(72)発明者 ルーイラード、キヤロル・エイ
アメリカ合衆国、ミシガン・48180、ティ
ラー、シル・ドライブ・9673
(74)代理人 弁理士 川口 義雄 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アニオン安定化酵素現場洗浄系

(57)【要約】

本発明は乳製品製造装置からタンパク性汚れを除去するために現場洗浄作業で有用な二液酵素洗浄系に関する。系は別個の容器に貯蔵された2種の濃厚液を含み、濃厚液は使用時に希釈及び混合される。A. 第1の濃厚液は、1) 水酸化物アルカリ組成物源から選択されるアルカリ源1.75~7.5重量%と、ii) ポリアクリル酸及びポリリン酸塩から構成される群から選択される水コンディショナー1~16重量%と、iii) 残余の水から構成される。B. 第2の濃厚液は、i) (C₆~C₁₂) 脂肪酸のアルカリ塩と線状(C₆~C₁₈)ポリオキシアルキレンアルコールの酵素安定化ブレンド5~45重量%と、ii) 有効量のタンパク分解酵素と、iii) 場合により、酵素相溶性非水性液体ポリオール充填剤と、iv) 残余の水から構成される。

【特許請求の範囲】

1. 希釀使用溶液を調製するために別個の容器に貯蔵された第1及び第2の濃厚液を含む二液酵素洗浄系であつて、

A. 第1の濃厚液が、

i) 水酸化物アルカリ組成物源から選択されるアルカリ源1.75～7.5重量%と、

ii) ポリアクリル酸及びポリリン酸塩から構成される群から選択される水コンディショナー1～16重量%と、

iii) 残余の水から構成され、

B. 第2の濃厚液が、

i) ($C_6 \sim C_{12}$) 脂肪酸のアルカリ塩と線状($C_8 \sim C_{18}$)ポリオキシアルキレンアルコールの酵素安定化ブレンド5～45重量%と、

ii) 有効量のタンパク分解酵素と、

iii) 水と、場合により、酵素相溶性非水性液体ポリオール充填剤と、

iv) 残余の水から構成される前記二液酵素洗浄系。

2. 前記第1の濃厚液において前記アルカリ組成物が水酸化ナ

トリウムと水酸化カリウムから構成される群から選択される請求項1に記載の二液系。

3. 前記第1の濃厚液において前記ポリアクリル酸が約3000～6000の分子量をもつ請求項1に記載の二液系。

4. 前記第1の濃厚液において前記ポリリン酸塩がトリポリリン酸ナトリウムとトリポリリン酸カリウムから構成される群から選択される請求項1に記載の二液系。

5. 前記ブレンド35～45%と水を含む請求項1に記載の二液系。

6. 前記第2の濃厚液において前記線状($C_8 \sim C_{18}$)ポリオキシアルキレンが $C_8 \sim C_{18}$ エトキシリ化プロポキシリ化アルコールである請求項4に記載の二液系。

7. 前記タンパク分解酵素がセリン型のエンドプロテイナーゼである請求項4に

記載の二液系。

8. 前記第1の濃厚液が前記アルカリ源約2.5%と前記ポリアクリル酸約4.

5%から構成される請求項4に記載の二液系。

9. 前記第2の濃厚液が前記ブレンド約40%と前記酵素約0.8%から構成さ
れる請求項4に記載の二液系。

10. 前記ブレンド10~20重量%と、前記選択充填剤30

~40%と、残余の水を含む請求項1に記載の二液系。

11. 前記選択されたポリオールがプロピレン glycolelである請求項10に記
載の二液系。

12. 前記選択されたポリオールがソルビトールである請求項10に記載の二液
系。

【発明の詳細な説明】

アニオン安定化酵素現場洗浄系

発明の技術分野

本発明はタンパク性汚れを除去するための現場洗浄作業用酵素洗浄系に関する。

発明の背景

タンパク分解酵素は、纖維表面に付着し易いタンパク性汚れの除去を助けるためにアルカリ洗剤組成物で広く使用されている。この種の酵素を利用した最も一般的な型の組成物は固体洗剤である。酵素はその固体安定形態で、通常の界面活性剤、再付着防止剤、水硬度調節剤、他のキレート剤等を含有するアルカリ固体洗剤組成物と混合される。この種の組成物の固体酵素は長期間にわたって非常に確実な安定性をもつ。従って、固体酵素洗剤製品は使用前の長期間にわたって包装及び貯蔵しておくことができる。

しかし、多くの洗浄状況では液状の酵素アルカリ洗剤のほうが好ましい。このような液状洗剤は洗浄組成物に希釈及び分散し易い。液状洗剤は通常の洗浄工程以前に濃厚液状で塗布できるので、纖維製品の洗浄に特に有用である。液状酵素洗浄系の

調製に多大な努力と関心が払われつつある。しかし、液体洗剤中で酵素活性を維持するのは非常に困難である。カチオン界面活性剤と最も一般的なアニオン界面活性剤は酵素を攻撃して分解し、不活性にすることがよく知られている。他方、非イオン界面活性剤は酵素と併用でき、液体組成物中の酵素の活性にさほど影響しないと一般に考えられている。液体酵素組成物中に水が存在すると、自己消化による酵素の分解（一般に自己分解という）を生じることも一般に知られている。酸素は酵素を変性させる恐れがあるので、液体組成物中の酸素の存在も大きな問題となり得る。酸素の存在は一般に酸化防止剤の使用により抑制される。しかし、組成物に酸化防止剤を加えると、組成物のpHは酵素が活性である標準アルカリpH範囲を優に下回るまで経時的に低下する恐れがある。pH低下により、酵素は不活性になる。

しかし、酵素を含有する液体洗剤は非常に有利であるため、使用中に酵素を活性にするように酵素組成物を安定化する数種のアプローチがとられている。

酵素洗剤組成物は、乳製品製造装置等の種々の加工装置に付着したタンパク性付着物を除去することが望まれる現場洗浄作

業でも有用になっている。乳製品加工では高温を使用するため、加工装置の内面に除去しにくい汚れが付着することが非常に多い。除去は一般に強アルカリ又は強酸性組成物を使用することにより行われている。このような組成物は付着物を有効に除去できるが、使用に多少の危険を伴い、廃棄前に中和しなければならない。更に、強アルカリ又は酸性洗浄組成物は非常に腐食性であり、加工装置のコンポーネントを腐食する恐れがある。従って、代用品が求められている。

米国特許第4, 212, 761号は乳製品製造用加工装置を洗浄するのに有用な組成物を記載している。酵素は加工装置の内面の乳石付着物や他の乳性付着物を分解するのに特に有用である。この組成物は現場洗浄工程に非常に有用であるが、固体形態で供給され、使用前に現場で水に溶かす。この固体組成物は主に非イオン又はアニオン洗剤と、炭酸ナトリウム又は重炭酸ナトリウムと、アルカリプロテアーゼから構成される。固体形態では酵素はアニオン洗剤の存在下でも安定である。非イオン又はアニオン洗剤は任意の適切な非イオン又はアニオン洗剤を使用できると考えられる洗浄作用を助長する洗剤としてのみ利用される。好適形態の酵素は、特に乳石形態の付着乳固体を

分解することができるタンパク分解酵素である。現場で組成物を調合しなければならないので、現場洗浄作業では洗浄組成物の管理が相当複雑になる。液体組成物はドラムに入れて貯蔵でき、現場洗浄作業中に必要に応じて自動的に分配できるのでこの点で遙かに優れている。

米国特許第4, 243, 543号及び5, 064, 561号は現場洗浄系用液体組成物の利点を認めており、現場洗浄作業で使用するために混合及び希釀するまで分離しておく二液組成物を記載している。米国特許第4, 243, 543号は水性系で酵素を安定化する問題の重大さを認めている。知覚最大値30重量%

までの水を含み得る水溶液中でこのような安定化を達成するために、酸化防止剤を使用して水性系中の酵素の安定性を強化している。組成物の酵素含有部分はタンパク分解酵素と、アニオン及び／又は非イオン界面活性剤と、酸化防止剤と、残余の水を含む。酸化防止剤を使用するため、水溶液はpHが安定しない。酸化防止剤は溶液のpHを低下させるため、酵素は経時に不活性になる。組成物のpHを5.2～9の所望範囲に維持し、pHの低下を避けるために、緩衝量の弱塩基を加えてpHを安定化している。緩衝剤は約6～12の範囲のpKa

をもつ炭酸塩等のpHを安定化することが可能な周知組成物の任意のものでよい。更にこの組成物中の酵素を安定化させるために、2～6個のヒドロキシル基を含み且つ500未満の分子量をもつ水溶性ポリオールを使用して貯蔵に安定な組成物を達成している。この二液洗浄系の第2の成分は、現場洗浄作業中の混合時に2部分を希釈するために使用する工場水中のアルカリ土類金属カチオンを封鎖するキレート化剤又は金属イオン封鎖剤を含む。

米国特許第5,064,561号は、第2の濃厚液が実質的に自由水を含まないようになると共に酵素がアルコール、界面活性剤、ポリオール、グリコール及びその混合物等のキャリヤーと混合されるように確保することにより第2の濃厚溶液中の酵素の安定性を提供する二液現場洗浄系を開示している。第1の濃厚液は水酸化物系アルカリ材料、脱泡剤、安定剤又は乳化剤及び水硬度調節剤を含む。脱泡剤は第2の濃厚液中のプロテアーゼの存在により生じるような起泡を制御するために使用される。しかし、第2の濃厚溶液で液状酵素を使用する場合には脱泡剤は任意であると示唆されている。他方、第2の濃厚液では液状酵素が自由水を含まないことがやはり必要であり、これ

は酵素源とキャリヤーの両方に当てはまる。この系は二液現場洗浄系の成功例であるが、自由水を実質的に含まない酵素を含む第2の濃厚液を供給することは困難である。

従って、酵素を含む第2の濃厚液に水が存在せず且つ適正な貯蔵寿命を確保するように濃厚液中の酵素の安定性が維持された、特に乳製品製造装置洗浄用の二

液現場洗浄系を製造できるならば有益であろう。

発明の要約

本発明による組成物は、驚くべきことに現場洗浄作業に非常に有効な洗浄を提供する最小限の成分を含む2種の濃厚液を提供する。第2の濃厚液はこの場合、許容可能な酵素活性を維持しながら水を含む。

本発明の1態様によると、二液酵素洗浄系は別個の容器に貯蔵された第1及び第2の濃厚液を含み、濃厚液を使用して希釈使用溶液を調製する。

A. 第1の濃厚液は、

i) 水酸化物アルカリ組成物源から選択されるアルカリ源1.75～7.5重量%と、

ii) ポリアクリル酸及びポリリン酸塩から構成される群から

選択される水コンディショナー1～1.6重量%と、

iii) 残余の水から構成され、

B. 第2の濃厚液は、

i) ($C_6 \sim C_{12}$) 脂肪酸のアルカリ塩と線状($C_8 \sim C_{18}$)ポリオキシアルキレンアルコールの酵素安定化ブレンド5～45重量%と、

ii) 有効量のタンパク分解酵素と、

iii) 場合により、酵素相溶性非水性液体ポリオール充填剤と、

iv) 残余の水から構成される。

好適態様の詳細な説明

本発明による二液現場洗浄組成物は特に現場洗浄系で使用する組成物として乳製品加工装置の洗浄に特に有用であるが、該組成物は洗濯組成物、表面洗浄組成物等のように酵素活性が所望される他の洗浄作業でも使用できると考えられる。表面洗浄の例としては、加工装置表面からの醸造麦芽汁、加工食品からの食品汚れ、飲料汚れ（例えばフルーツジュース、オレンジジュース、ジュース飲料）、精肉装置の血液、乳産業で一般に見いだされる乳性汚染（例えばアイスクリーム、ミルク、フレー

バー入りミルク、クリーム、バターミルク等) 及び薬品の除去が挙げられる。組成物は最小限の成分しか含まないが、驚くべきことに米国特許第4, 243, 543号及び5, 064, 561号に記載されているような著しく複雑な従来技術の多重添加剤系や他の形態の強アルカリ洗浄剤と同等の洗浄活性を達成する。タンパク性材料の酵素攻撃を達成する以外の目的の他の成分を組成物に加えてもよいと考えられる。

本発明の主要な態様は、2種の活性成分のみを含む第1の濃厚液と、別の2種の活性成分のみを含む第2の濃厚液を提供することにある。どちらの濃厚液でも活性成分は水に可溶化され、所望の濃厚液を提供する。使用する活性成分は従来技術により示唆されているように恐らく酵素を分解して酵素を不活性にするとと思われるが、第2の濃厚液で使用される成分により許容可能な酵素安定性が達成されることが判明した。他方、驚くべきことに、第2の濃厚液の第1の成分を形成するブレンドの選択された成分は、第1の濃厚液と併用すると酵素を安定化してその活性を確保し、現場洗浄作業で使用するのに有効な希釀溶液を提供する。第2の濃厚液に非常に高濃度の酵素希釀液が必要な状況では、酵素相溶性非水性充填剤を使用してもよい。

一般に認められている通り、酵素活性は酵素源を天然源から抽出するか又は適当な条件下で酵素を製造する細菌培養物から単離するかによって大幅に変動し得る。主たる目的は、使用希釀液に加えたときにタンパク性汚れを消化して所望の洗浄作用を提供することが可能な十分な活性酵素を第2の濃厚液に提供することである。従って、酵素源に依存して通常は適切な試行錯誤により、所望の洗浄を提供するに十分な量を濃厚液に加える。酵素を含む第2の濃厚液は成分のブレンドにより十分に安定化され、相当な貯蔵時間後に所望の洗浄を生じるに十分な活性が維持されることが判明した。例えば、第2の濃厚液を常温で3カ月まで貯蔵しても酵素活性はさほど変化しないことが判明した。これらの温度で6カ月まで貯蔵しても、依然として所望の洗浄を生じるに十分活性な酵素が提供される。酵素の活性は、使用溶液に酵素が殆ど不要となるように選択される。従って、非常に長期間即ち6カ月を優に越える期間にわたって第2の濃厚液で活性が低下する

場合には、使用溶液中の第2の濃厚液の使用量を僅かに増加し、所望の洗浄効力を達成するに十分な活性酵素が使用溶液中に維持されるようにすればよい。

更に、第2の濃厚液中で材料ブレンドと併用する酵素は、タ

ンパク性材料の存在に通常付随する起泡の問題がないことが判明した。従って、第2の濃厚液中に存在するタンパク性材料に対処するために第1の濃厚液中に脱泡剤等を加える必要がない。第2の濃厚液で安定化効果が得られるので、酸化防止剤とそれに伴つて必要になる緩衝剤等は組成物中に不要であることが判明した。本発明による第1及び第2の濃厚液は、成分の数が少なく、従つて洗浄作業で使用するのにより費用効果的な洗浄系を提供する。

第2の濃厚液において、タンパク分解酵素の安定性を提供する活性成分のブレンドは ($C_6 \sim C_{12}$) 脂肪酸のアルカリ塩と線状 ($C_8 \sim C_{18}$) ポリオキシアルキレンアルコールの組み合わせである。脂肪酸はオクタン酸、ノナン酸及びデカン酸等のように $C_8 \sim C_{10}$ が好ましい。カリウム及びナトリウムのアルカリ塩が好ましい。線状ポリオキシアルキレンは線状アルキル鎖中に $C_8 \sim C_{18}$ 炭素原子をもつ非イオン界面活性剤であるとみなされ、アルコール中の末端鎖は通常はエトキシル化及び／又はプロポキシル化されている。ブレンドの成分はアニオン及び非イオン界面活性剤の主製造業者から容易に得られる。この成分ブレンドは選択されたタンパク分解酵素と相溶性であるた

め、酵素を水中で保存するとブレンドにより攻撃されず、水中自己分解が妨げられ、通常の貯蔵寿命予想期間の間、酵素活性は維持されることが判明した。

好ましい酵素はセリン型のエンドプロテイナーゼである。濃厚液中の酵素の有効量は、通常は上述のような元の活性の 85 % を上回る所望の活性度を提供するに十分な量である。好ましい酵素は商品名 E S P E R A S E で市販されており、Novo Industries、デンマークから得られる。酵素は親アルカリ性バチルス種として分類できる選択された微生物の液内発酵により製造される。この種の酵素は非常に広範囲の基質特異性をもち、タンパク質分子内で大半のペプチド結合を加水分解することが可能である。

第1の濃厚液は水酸化物アルカリ組成物の濃厚液1.75～7.5重量%から構成される。アルカリ組成物の好ましい水酸化物は水酸化カリウム及び／又はナトリウムである。アルカリ組成物は水酸化物のみを含むことが好ましいが、使用状況によっては他のアルカリエンハンサーを含んでいてもよい。本発明の好ましい態様によると、添加剤とエンハンサーを避けることができる。

水コンディショナーは濃厚液の1～16重量%が好ましい。水コンディショナーはポリリン酸塩及びポリアクリル酸の群から選択される。ポリアクリル酸は再付着防止剤として機能し、3000～6000の分子量をもち、好ましいポリアクリレートはRohm and Haas Companyから商品名ACUSOL 445として市販されているホモポリマーである。他のポリアクリレートとしてはアクリル酸、マレイン酸及び他のオレフィン類のコポリマーや、モノマーの混合物であるターポリマーが挙げられる。ポリアクリレートは一般に溶液で入手でき、その場合、溶液は48%ポリアクリル酸と残余の水からなる。他の形態の水コンディショナーとしては、トリポリリン酸ナトリウムやトリポリリン酸カリウム等の種々のポリリン酸塩が挙げられる。

希釈した第2の濃厚液を希釈した第1の濃厚液と混合する際には、使用溶液のpHが約9～約10の所望範囲となるように十分な量の水酸化物を使用すると、酵素活性は変化しないことが判明した。酸化防止剤等を組成物で使用しないので、炭酸ナトリウムや重炭酸ナトリウム等のpH安定剤は不要である。この緩衝剤の不在はアルカリ源としての炭酸塩の使用から当然区

別すべきであり、アルカリ源としての炭酸塩及び重炭酸塩の量は、他のアルカリ源に加えて緩衝剤としてしか作用できない場合の使用量を大幅に上回る。更に、現場洗浄系として二液組成物を使用する場合には、他の水硬度調節剤は任意である。

最終使用のために濃厚液を水に加える順序は、予想通り、酵素の活性を保護するように実施される。第1の濃厚液は高いpHをもつて、当業者に理解される通り、希釈前に第1の濃厚液と直接混合するのは酵素活性に有害である。第1の

濃厚液の高い pH は酵素の活性を大幅に低下させる。また、第 2 の濃厚液をまず希釈した後に、希釈した第 2 の濃厚液に第 1 の濃厚液を加える場合も、導入した第 1 の高 pH 濃厚液が希釈した第 2 の濃厚液の局在領域で酵素を攻撃してその活性を低下させる恐れがあるので、酵素活性が低下する可能性がある。濃厚液を希釈する好ましい順序は以下の通りである。第 1 の濃厚液を所望の使用溶液範囲まで希釈する。次に希釈した第 1 の濃厚液に第 2 の濃厚液を加え、酵素活性に影響する可能性を最小限にする。希釈した第 1 の濃厚液に第 2 の濃厚液を加える速度は、使用溶液の調製方法即ち注入であるか又は攪拌槽内混合であるかによって異なる。

第 1 の濃厚液中のアルカリ材料の好適量は約 2.5 % であり、ポリアクリル酸の好適量は約 4 % である。第 2 の濃厚液において、酵素安定化ブレンドの好適量は約 40 重量 % であり、所望の活性レベルを提供するに十分な酵素を加える。

第 1 の濃厚液と第 2 の濃厚液を水で希釈することにより提供される使用溶液は、使用溶液の合計重量の約 0.02 ~ 1 重量 % の第 1 の濃厚液と、約 0.0002 ~ 0.05 重量 % (2 ppm ~ 500 ppm) の第 2 の濃厚液を提供する。使用溶液中の第 1 の濃厚液の好適重量範囲は溶液の約 0.04 ~ 0.6 重量 % であり、第 2 の濃厚液の好適重量範囲は約 0.005 ~ 0.11 重量 % (50 ppm ~ 1100 ppm) である。使用溶液は通常の現場洗浄工程で装置内に循環させる。最適酵素活性を生じるために好ましい使用溶液の温度は 50 °C ~ 60 °C であり、このとき pH は 8.5 ~ 10.5 が好ましい。使用溶液は従来の使用溶液、特に強アルカリ性洗浄溶液よりもアルカリ度が著しく低い。本発明の使用溶液は最小限の成分数で 10 ~ 30 分間の所望の洗浄時間を達成できる。

広範囲タンパク分解活性用酵素は > 30 重量 % の水を含む水性組成物中では不安定であると従来は考えられていたが、本發

明の組成物によると、第 2 の濃厚液が通常貯蔵条件下で安定な酵素組成物を提供することが判明した。第 2 の濃厚液中の水の量は 30 % を優に上回り、水濃度を約 65 重量 % までとすることができます。第 2 の濃厚液中の水濃度がこのように高

いと、貯蔵寿命の経過後もアニオン洗剤と液状酵素のブレンドを使用できる。例えばN o v o から市販されているような酵素組成物は相当量の水を含み得る。この組成物は、使用溶液への酵素のより正確な分配を助長するためにより希薄な第2の濃厚液を提供するという点でも改善されている。ある種の配量装置を用いると、より多量の第1及び第2の濃厚液をより正確に使用溶液に配量することができ、特に使用溶液中に正確な量の酵素を制御及び提供する必要があることから、酵素を含む第2の濃厚液では特筆すべきである。酵素は脂肪酸のアルカリ塩と線状ポリオキシアルキレンアルコールのブレンドにより安定化される。酵素が安定化されると、濃厚液中の水の量を増加して第2の濃厚液中の酵素の濃度を更に希釈できる。しかし、このように多量の水で希釈して中性pHにした組成物は相安定性の問題を生じる恐れがある。出願人は、酵素に相溶性の適切な非水性充填剤を使用することによりそれ以上水で希釈せずに済み、相安定性

を維持すると共に場合によっては不凍性を提供することを今般知見した。このような適切な非水性充填剤は好ましくは炭素原子数2~6のポリオールである。例えばプロピレングリコール、2, 3-プロパンジオール、ブチレングリコール、エチレングリコール、ヘキセレングリコール、エリトリトール、フルクトース、グルコース、グリセロール、ラクトース、マンニトール及びソルビトールである。非水性充填剤を使用すると、許容可能な酵素対水の比を維持すると同時に、より多量の第2の濃厚液をその都度分配することにより第2の濃厚液中により低濃度の酵素を提供し、より正確な配量を助長できる。非水性充填剤を使用することにより、酵素対安定化ブレンドの比と酵素対水の比の一致を維持できるだけでなく、濃厚液中の低濃度酵素の貯蔵寿命を確保して凍結及び相不安定の危険を減らすような範囲に安定化ブレンド対水の比を維持することもできる。

本発明によるクリーナーは多くの顕著な商用利点がある。製造観点からみると、成分の数が非常に少ないという意味で非常にトリムな組成物が提供されるため、クリーナーの製造が著しく容易になる。酵素と組み合わせた単一ブレンドとして提供される独自の組成物以外に、酵素安定性を維持するために種々の

添加剤を加える必要がない。組成物に水を加えることができるので製造が著しく容易になる。クリーナーの商用使用の観点からみると、系は洗浄時に周知の塩素化アルカリクリーナーに比較して著しく低いpHで機能する。従って、洗液を排出するために必要な処理が減る。本発明によるクリーナーは、例えばジュース分配システム、アイスクリーム製造装置、ファーストフード製造装置、醸造発酵及び液体処理装置、更には高脂肪低タンパク食品材料処理装置（例えばクリーム処理装置）等の種々の他の形態のタンパク性汚れを含む食品加工装置の種々の他の部品を洗浄するのに使用できることも判明した。非常に驚くべきことに、本発明の組成物はクリームを処理するタンク、加工装置等を洗浄できる。クリームは非常に高脂肪であり、通常は40%以上であるが、タンパク濃度は非常に低い。通常は加工装置の表面からクリームを洗浄するには、塩素化アルカリ材料又は溶剤が必要である。上述のように、これらのクリーナーは環境に放出する前に十分に処理する必要がある。驚くべきことに、pHが低く且つ溶媒を含まない本発明の組成物のクリーナーは、処理装置の表面からクリーム残渣を除去するのに非常に有効に機能する。従って、本発明の洗浄組成物は食品加工施設

で種々の洗浄業務に单一クリーナーを使用できるという点で商業的に非常に有用である。こうして食品加工装置の総合洗浄管理費用が軽減すると共に、実際に塩素化アルカリ等の非常に危険なクリーナーに比較して洗浄組成物の取り扱いに著しく高い安全性が提供される。

第1及び第2の濃厚液の組成例を下表1及び2に示す。希釀状態の種々の濃厚液を下記試験に従って使用し、表3に示す結果を得た。

表 1

洗剤系の成分 1

材 料	A	B	C	D	E
水	87.7	86.5	85.5	86.7	84.0
水酸化ナトリウム、50%溶液	4.3	0.0	0.0	4.3	8.0
水酸化カリウム、45%溶液	0.0	5.5	5.5	0.0	0.0
Acusol 445 ^A	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
Alkali surfactant ^B	0.0	0.0	1.0	1.0	1.0

^A—Rohm and Haas Co. から市販されている有効分子量4500のポリアクリル酸の48%溶液。

^B—Tomah Products, Inc. からAlkaline Surfactantの名称で市販されているイソデシルオキシプロピルアミノジプロピオン酸両親媒性界面活性剤。

上記成分の典型使用濃度は0.4~0.8%v/vである。

表 2

洗剤系の成分 2

材 料	A	B	C
水	0.0	10.0	0.0
アニオン界面活性剤	80.0	80.0	0.0
セリンエンドプロテアーゼ ^C	20.0	10.0	100.0

^C—Novo Industriesの市販品ESPERASE 8.0L。

成分2の典型使用濃度は0.005~0.02%v/vである。

表1からの成分1の1例を水で希釈し、表2からの成分2の1例を加えることにより洗浄溶液を調製し、一連の試験を実施した。316型(2B仕上げ)ステンレス鋼パネル(寸法3"×6")を熱塩素化アルカリ溶液で十分に予備洗浄し

た後、スポンジ及び手洗い用食器洗剤で手洗いした。水で灌ぐと、清浄なパネルは完全な水シーティング即ち水無破断表面としばしば呼ばれる状態を示す。完全に清浄ではないパネルはシーティング作用の破断により認識される。この評価の目的で、水無破断表面当たり10回の洗浄サイクル毎にパネルを評価した。

パネルをロッドフックアセンブリから吊り下げ、8°C～

12°Cに維持した均質化滅菌全乳に10分間完全に浸漬することにより汚染させた。次に乳から取り出し、灌ぐとすぐに60°Cに維持した試験溶液に10分間吊り下げた。洗浄後、冷水道水で十分に灌いだ後、脱イオン水で灌いだ。この時点で水のシーティング作用を記録した。この手順を更に9回繰り返し、合計10回の洗浄サイクルを実施した。有機汚れを赤色に染色する染料溶液にパネルを浸すことにより最終評価を行った。各サイクル後に完全な水シーティングを示し且つ赤色染料を保持しないパネルを有効とみなした。Diversey Inc. から市販されている塩素化アルカリクリーナー「INTEREST」を正の対照として使用した。

表3は試験結果の一部を示し、使用した成分の組み合わせと試験温度、水硬度レベル及び結果を示す。

表 3

試料洗浄試験結果

% v / v 成分 1	% v / v 成分 2	°C	水硬度 (ppm CaCO ₃)	有効性
0.8% B	0.01% A	60	500	有り
0.4% C	0.01% A	60	100	有り
0.4% D	0.01% A	60	300	有り
0.4% A	0.01% A	60	100	有り
0.4% B	0.01% B	60	100	有り
0.4% E	0.01% A	60	100	有り
0.4% A	0.002% C	60	100	なし

(最後の例から明らかなように、酵素単独では有効なクリーナーでなく、安定化ブレンドは成分2の組成に必要な部分である)。

(従来の酵素安定化剤を含まない) 成分2の十分な製品安定性を立証するため下記試験例を示す。

表 4

% v / v 成分 1	% v / v 成分 2	°C	水硬度 (ppm CaCO ₃)	有効性
0.4% A	0.01% A	60	100	有り

表中、生成物濃厚液A(成分2)は非遮光下に25°Cで少なくとも3カ月間貯蔵した。

第2の濃厚液の代表的組成を下表5に示す。

表 5

材 料	重 量 % w t
水	3 7 . 5
プロピレングリコール	3 7 . 5
E s p e r a s e 8 . 0 L	5 . 0
アニオンブレンド	2 0 . 0 (d)

(d) 水中 5 0 重量%。

アニオンブレンドは水溶液中であるため、組成物中の水の実際の量は 4 7 . 5 重量%であり、アニオンブレンド中の有効量は 1 0 重量%である。

第 1 及び第 2 の濃厚液を含む二液酵素洗浄系は各濃厚液の活性成分の重量百分率を一定範囲にすることができる。このような範囲は上記例に例示される。アルカリ源の好ましい重量百分率は約 2 ~ 4 %である。水コンディショナーの好ましい重量百分率は約 4 ~ 6 %である。第 2 の濃厚液において高濃度溶液の酵素安定化ブレンドの好ましい重量は 3 5 ~ 4 5 重量%であり、

より低濃度の酵素が所望される場合には、ブレンドは 1 0 ~ 2 0 重量%にしてもよい。より低濃度の酵素が所望される場合の非水性液体充填剤の重量百分率は通常は 2 5 ~ 5 5 重量%である。

以上、本発明の好ましい態様について詳細に説明したが、当業者は発明の精神又は請求の範囲から逸脱せずに変形が可能であることを理解しよう。

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1997年7月14日

【補正内容】

本発明の好ましい態様によると、添加剤とエンハンサーを避けることができる。

水コンディショナーは濃厚液の1～16重量%である。水コンディショナーはポリリン酸塩及びポリアクリル酸の群から選択される。ポリアクリル酸は再付着防止剤として機能し、3000～6000の分子量をもち、好ましいポリアクリレートはRohm and Haas Companyから商品名ACUSOL 445として市販されているホモポリマーである。他のポリアクリレートとしてはアクリル酸、マレイン酸及び他のオレフィン類のコポリマーや、モノマーの混合物であるターポリマーが挙げられる。ポリアクリレートは一般に溶液で入手でき、その場合、溶液は48%ポリアクリル酸と残余の水からなる。他の形態の水コンディショナーとしては、トリポリリン酸ナトリウムやトリポリリン酸カリウム等の種々のポリリン酸塩が挙げられる。

希釈した第2の濃厚液を希釈した第1の濃厚液と混合する際には、使用溶液のpHが約9～約10の所望範囲となるように十分な量の水酸化物を使用すると、酵素活性は変化しないことが判明した。酸化防止剤等を組成物で使用しないので、炭酸ナ

トリウムや重炭酸ナトリウム等のpH安定剤は不要である。この緩衝剤の不在はアルカリ源としての炭酸塩の使用から当然区別すべきであり、アルカリ源としての炭酸塩及び重炭酸塩の量は、他のアルカリ源に加えて緩衝剤としてしか作用できない場合の使用量を大幅に上回る。更に、現場洗浄系として二液組成物を使用する場合には、他の水硬度調節剤は任意である。

最終使用のために濃厚液を水に加える順序は、予想通り、酵素の活性を保護するように実施される。第1の濃厚液は高いpHをもつて、当業者に理解される通り、希釈前に第1の濃厚液と直接混合するのは酵素活性に有害である。第1の濃厚液の高いpHは酵素の活性を大幅に低下させる。また、第2の濃厚液をまず希釈した後に、希釈した第2の濃厚液に第1の濃厚液を加える場合も、導入した

第1の高pH濃厚液が希釈した第2の濃厚液の局在領域で酵素を攻撃してその活性を低下させる恐れがあるので、酵素活性が低下する可能性がある。濃厚液を希釈する好ましい順序は以下の通りである。第1の濃厚液を所望の使用溶液範囲まで希釈する。次に希釈した第1の濃厚液に第2の濃厚液を加え、酵素活性に影響する可能性を最小限にする。希釈した第1の濃厚液に第2の濃厚液を加える速度は、使

用溶液の調製方法即ち注入であるか又は攪拌槽内混合であるかによって異なる。

第1の濃厚液中のアルカリ材料の好適量は2.5%であり、ポリアクリル酸の好適量は4%である。第2の濃厚液において、酵素安定化ブレンドと酵素の好適量は40重量%及び0.8重量%であり、所望の活性レベルを提供する。

第1の濃厚液と第2の濃厚液を水で希釈することにより提供される使用溶液は、使用溶液の合計重量の約0.02~1重量%の第1の濃厚液と、約0.0002~0.05重量% (2 ppm~500 ppm) の第2の濃厚液を提供する。使用溶液中の第1の濃厚液の好適重量範囲は溶液の約0.04~0.6重量%であり、第2の濃厚液の好適重量範囲は約0.005~0.11重量% (50 ppm~1100 ppm) である。使用溶液は通常の現場洗浄工程で装置内に循環させる。最適酵素活性を生じるために好ましい使用溶液の温度は50°C~60°Cであり、このときpHは8.5~10.5が好ましい。使用溶液は従来の使用溶液、特に強アルカリ性洗浄溶液よりもアルカリ度が著しく低い。本発明の使用溶液は最小限の成分数で10~30分間の所望の洗浄時間を達成できる。

上記成分の典型使用濃度は0.4~0.8% v/vである。

表 2

洗剤系の成分 2

材 料	A	B	C*
水	0. 0	10. 0	0. 0
アニオン界面活性剤	80. 0	80. 0	0. 0
セリンエンドプロテアーゼ	20. 0	10. 0	100. 0

c - N o v o I n d u s t r i e s の市販品 E S P E R A S E 8. 0 L。

* - 比較例。

成分 2 の典型使用濃度は 0. 005 ~ 0. 02% v/v である。

表 1 からの成分 1 の 1 例を水で希釈し、表 2 からの成分 2 の 1 例を加えることにより洗浄溶液を調製し、一連の試験を実施した。316型（2B仕上げ）ステンレス鋼パネル（寸法 0. 0762m × 0. 1524m (3" × 6") ）を熱塩素化アルカリ溶液で十分に予備洗浄した後、スポンジ及び手洗い用食器洗剤で手洗いした。水で灌ぐと、清浄なパネルは完全な水シーティング即ち水無破断表面としばしば呼ばれる状態を示す。完全に清浄ではないパネルはシーティング作用の破断により認識される。この評価の目的で、水無破断表面当たり 10 回の洗

浄サイクル毎にパネルを評価した。

パネルをロッドフックアセンブリから吊り下げ、8°C ~ 12°C に維持した均質化滅菌全乳に 10 分間完全に浸漬することにより汚染させた。次に乳から取り出し、灌ぐとすぐに 60°C に維持した試験溶液に 10 分間吊り下げた。洗浄後、冷水道水で十分に灌いだ後、脱イオン水で灌いだ。この時点で水のシーティング作用を記録した。この手順を更に 9 回繰り返し、合計 10 回の洗浄サイクルを実施した。

より低濃度の酵素が所望される場合には、ブレンドは 10 ~ 20 重量% にしてもよい。より低濃度の酵素が所望される場合の非水性液体充填剤の重量百分率は通

常は25～55重量%、好ましくは30～40重量%である。

以上、本発明の好ましい態様について詳細に説明したが、当業者は発明の精神又は請求の範囲から逸脱せずに変形が可能であることを理解しよう。

請求の範囲

1. 希釀使用溶液を調製するために別個の容器に貯蔵された第1及び第2の濃厚液を含む二液酵素洗浄系であって、

A. 第1の濃厚液が、

i) 水酸化物アルカリ組成物源から選択されるアルカリ源1.75～7.5重量%と、

ii) 3000～6000の分子量をもつポリアクリル酸及びポリリン酸塩から構成される群から選択される水コンディショナー1～16重量%と、

iii) 残余の水から構成され、

B. 第2の濃厚液が、

i) (C₆～C₁₂) 脂肪酸のアルカリ塩と線状(C₈～C₁₈) ポリオキシアルキレンアルコールの酵素安定化ブレンド5～45重量%と、

ii) 有効量のタンパク分解酵素と、

iii) 場合により、酵素相溶性非水性液体ポリオール充填剤と、

iv) 残余の水から構成される前記二液酵素洗浄系。

2. 前記第1の濃厚液において前記アルカリ組成物が水酸化ナトリウムと水酸化カリウムから構成される群から選択される請求項1に記載の二液系。

3. 前記第1の濃厚液において前記ポリアタリル酸が3000～6000の分子量をもつ請求項1に記載の二液系。

4. 前記第1の濃厚液において前記ポリリン酸塩がトリポリリン酸ナトリウムとトリポリリン酸カリウムから構成される群から選択される請求項1に記載の二液系。

5. 第2の濃厚液が前記酵素安定化ブレンド35～45%と水を含む請求項1に記載の二液系。

6. 前記第2の濃厚液において前記線状(C₈～C₁₈)ポリオキシアルキレンがC₈～C₁₈エトキシリ化プロポキシリ化アルコールである請求項4に記載の二液系。
 7. 前記タンパク分解酵素がセリン型のエンドプロテイナーゼである請求項4に記載の二液系。
 8. 前記第1の濃厚液が前記アルカリ源2.5%と前記ポリアクリル酸4%を含む請求項4に記載の二液系。
 9. 前記第2の濃厚液が前記酵素安定化ブレンド40%と前記酵素0.8%を含む請求項4に記載の二液系。
-
10. 前記酵素安定化ブレンド10～20重量%と、前記選択充填剤30～40%と、残余の水を含む請求項1に記載の二液系。
 11. 前記選択されたポリオールがプロピレングリコールである請求項10に記載の二液系。
 12. 前記選択されたポリオールがソルビトールである請求項10に記載の二液系。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International Application No PCT/US 96/12052
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C11D3/386 C11D7/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US,A,5 064 561 (ROUILlard CAROL) 12 November 1991 cited in the application see column 6, line 59 - line 64 see claims 1,6 ---	1-12
Y	EP,A,0 104 434 (HENKEL KGAA) 4 April 1984 see page 10, line 13 - line 17; claims; examples	1-12
A	US,A,4 243 543 (GUILBERT C CAROL ET AL) 6 January 1981 cited in the application see claims; examples	1
P,A	WO,A,96 06910 (ECOLAB INC) 7 March 1996 see claims 59-61,66,72 -----	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents : 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 15 November 1996		Date of mailing of the international search report 29.11.96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentam 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internatinal Application No
PCT/US 96/12052

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US-A-5064561	12-11-91	NONE			
EP-A-0104434	04-04-84	DE-A- 3232616	08-03-84		
		JP-A- 59059799	05-04-84		
		US-A- 4608189	26-08-86		
US-A-4243543	06-01-81	NONE			
WO-A-9606910	07-03-96	AU-A- 2511795	22-03-96		

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81) 指定国 E P {A T, B E, C H, D E,
D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L
U, M C, N L, P T, S E}, O A {B F, B J, C F
, C G, C I, C M, G A, G N, M L, M R, N E,
S N, T D, T G}, A P {K E, L S, M W, S D, S
Z, U G}, A M, A T, A U, B B, B G, B R, B
Y, C A, C H, C N, C U, C Z, D E, D K, E S
, F I, G B, G E, H U, I L, J P, K E, K G,
K P, K R, K Z, L K, L T, L U, L V, M D, M
G, M N, M W, N O, N Z, P L, P T, R O, R U
, S D, S E, S I, S K, T J, T T, U A, U S,
U Z, V N